

広島湾北部における有機スズ代替船底防汚剤による 海域の汚染状況について

常政 典貴, 橋本 和久, 山岡雄一郎, 上野 博昭, 岡村 秀雄

Contamination of an Alternative Antifoulant in Coastal Waters of Hiroshima Bay

Noritaka TSUNEMASA, Kazuhisa HASHIMOTO, Yuichirou YAMAOKA,
Hiroaki UENO and Hideo OKAMURA

環境化学 別刷 Vol.16, 201-211 (2006)

Reprint from *Journal of Environmental Chemistry*, 16, 201-211 (2006)

広島湾北部における有機スズ代替船底防汚剤による 海域の汚染状況について

常政 典貴, 橋本 和久, 山岡雄一郎, 上野 博昭, 岡村 秀雄*

広島市衛生研究所環境科学部 (〒733-8650 広島県広島市西区商工センター4-1-2)

*神戸大学海事科学部海洋環境管理研究室 (〒658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南5-1-1)

[平成17年12月22日受理]

Contamination of an Alternative Antifoulant in Coastal Waters of Hiroshima Bay

Noritaka TSUNEMASA, Kazuhisa HASHIMOTO, Yuichirou YAMAOKA,
Hiroaki UENO and Hideo OKAMURA*

Hiroshima City Institute of Public Health

(4-1-2 Shoukousenta, Nishi, Hiroshima, Hiroshima 733-8650)

*Lab. Marine Environ. Management Faculty of Maritime Sciences, Kobe Univ.

(5-1-1 Fukaeminami, Higashinada, Kobe, Hyogo 658-0022)

[Received December 22, 2005]

Summary

It is well known that organotin (OT) compounds, which are used as effective antifouling biocides, have deleterious effects on nontarget marine organisms when released into water from the coatings applied to boat hulls, and environmental studies have indicated OT contamination of the marine environment on a worldwide scale. In October 2001, the International Maritime Organization (IMO) adopted the International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems (AFS Convention), which prohibited the use of OTs as active ingredients in antifouling systems for ships. Following the international restrictions on the use of OT-based antifoulants, paint manufactures have developed many alternative products. In Japan, more than 20 chemical substances have been used or proposed as alternative compounds.

In the present study, Sea-nine211, KH101, Diuron, Irgarol 1051 and the latter's degradation product M1 were investigated in water from Hiroshima Bay.

Concentrations of Sea-nine211, Diuron, Irgarol 1051 and M1 in water samples were in the range of $<0.023\sim 0.10\ \mu\text{g}/\ell$, $<0.040\sim 0.43\ \mu\text{g}/\ell$, $<0.092\ \mu\text{g}/\ell$, $<0.031\sim 1.3\ \mu\text{g}/\ell$, respectively. KH101 was not detected in the water samples.

Key words: Antifoulant, Irgarol, M1, Diuron

1. はじめに

従来から船舶、海中構造物、漁網用の防汚剤として使用されてきたTBT等の有機スズ化合物は、その毒性と蓄積性から問題となり¹⁾、先進諸外国では1980年代後半以降、有機スズ剤の使用を制限してきた。また我が国では、事業者の自粛や行政指導によって、1990年より使用量削減が開始され、1997年以降はTBT含有塗料の製造が中止されている。

世界的な規制の動きとしては、2001年10月に行われた国際海事機関(IMO)の会議において、「船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約(AFS条約)」が採択された。

これにより、条約の発効要件(25か国及び登録船腹量25%以上の国の批准)が満たされれば、2008年1月1日からの、有機スズ剤を含む船舶塗料の使用が禁止となる。従って、有機スズ剤の段階的全廃と並行して、代替防汚剤が新たに使用されることとなった。

わが国では、有機スズ剤に代わる船底防汚剤については、1991年から3年間、(社)日本造船研究協会の専門部会において代替物質の研究が行われ、第1次候補14種類、第2次候補7種類、合計21種類の防汚剤について調査研究が行われた²⁾。従って、国内では現在、これらの物質が有機スズ剤の代替品として使用されていると考えられる。

防汚剤の成分については、これまで公表されていなかったが、最近になって日本塗料工業会のホームページで、「IMO・2001年の船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約への適合性に関する(社)日本塗料工業会自主管理」として、2005年6月30日現在、10社387件の登録データを公表している。それによると、よく使われている物質は、KH101(ピリジントリフェニルボラン)、Diuron, Sea-nine211, Chlorothalonil, Znpt(ジンクピリチオン), Cupt(カップピリチオン), Irgarolなどである。

これらの物質の環境中への残留については、今までにイギリス³⁾、スイス⁴⁾、フランス⁵⁾、モナコ⁶⁾、ドイツ⁷⁾、スペイン⁸⁾、オランダ⁹⁾、ギリシャ¹⁰⁾等のヨーロッパ諸国の海水・湖水・底質・生物中への残留が報告されてきた。しかしながらわが国では、岡村らによって瀬戸内海における残留が報告されているぐらいで¹¹⁾、その残留実態はほとんど明らかにされていない。

当研究所では、2002年度から3年間、広島湾北部のマリーナ・漁港・海域の環境基準点や河川において、有機スズ代替船底防汚剤の残留について調査を行ってきた。また、調査とともに分析法の検討も行ったので、その結果を報告する。

2. 分析法の検討

防汚剤として知られている、Irgarolとその分解生成物M1, Diuron, KH101, Sea-nine211を対象とし、カートリッジ型の固相抽出による前処理を行うことを目的として行った。

2.1 試薬及び標準溶液

標準品をアセトニトリルに溶解して50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のアセトニトリル溶液を調製し、標準原液とした。標準溶液(0.05~3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)は、標準原液をアセトニトリル又はアセトンで適宜希釈して調製した。アセトンは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を、アセトニトリルは関東化学(株)製高速液体クロマトグラフィー用を用いた。また人工海水は、日本製薬(株)製ダイゴ人工海水SPをMilli-Q水1 ℓ に溶解して調製した。Milli-Q水は、MILLIPORE製GradientA10で作ったものを使用した。

2.2 装置及び分析条件

添加回収試験には、高速液体クロマトグラフを用いた。

Irgarol, M1, Diuronの分析には、日立製作所製EZChrom ELITEを使用し、Sea-nine211, KH101の分析には、島津製作所製LC-10ADを使用した。装置及び分析条件の概要をTable 1-1¹²⁾とTable 1-2¹³⁾に示す。

また装置検出限界(IDL)と分析法検出限界(MDL)の測定は、Irgarol, M1には日本電子(株)製AUTOMASS-SUN200を、Diuronには日立製作所製EZChrom ELITE

Table 1-1 HPLC conditions (Irgarol, M1, Diuron)

HPLC	EZChrom ELITE(HITACHI)
Column	TSK-GEL OCTADECYL-2PW (6.0mmi. d. \times 150mm) (TOSHO)
Mobile phase (A):(B)	20:80 \rightarrow 70:30 (A) Acetonitrile (B) water (0.05mol KH_2PO_4 pH3.1)
Flow rate	1mL/min
Oven temp.	40 $^\circ\text{C}$
Injection vol.	20 μL
Detector	Diode Array Detector L-2450 Irgarol:225nm, M1:240nm Diuron:250nm

を, Sea-nine211, KH101には, 島津製作所製 LC-10AD を使用した。AUTOMASS-SUN200の分析条件の概要を Table 1-3 に示す。

2.3 添加回収試験

添加回収試験は, 各物質を $1 \mu\text{g}/\ell$ の濃度に溶解した

Table 1-2 HPLC conditions (Sea-nine211, KH101)

HPLC	LC-10AD (SHIMADZU)
Column	ODS-3 (4.6mmi. d. \times 250mm) (GL Science)
Mobile phase	Acetonitrile:water:IPC-TBA-P (65:34:1)
Flow rate	1ml/min
Oven temp.	50°C
Injection vol.	20 $\mu\ell$
Detector	SPD-M10A (220nm)
IPC-TBA-P:Tetrabutylammonium Phosphate (0.5mol/l water soln.)	

Table 1-3 GC/MS conditions (Irgarol, M1)

GC	Agilent 6890 Series GC System
Column	DB-5ms (J&W) (0.25mmi. d. \times 30m, 0.25 μm)
Oven temp.	60°C (1min)—20°C/min—200°C —5°C/min—280°C (5min)
Flow rate	He, 1ml/min Splitless (purge time 1min)
Injection temp.	250°C
Injection vol.	2 $\mu\ell$
MS	Automass SUN200 (JEOL)
Interface temp.	250°C
Source temp.	250°C
Ionization energy	70eV
PM voltage	550V

アセトニトリル溶液 1 ml を人工海水 1 ℓ に加えてサンプルとし, 各固相カラム (アセトニトリル 5 ml と Milli-Q 水 5 ml でコンディショニングした) に, 流量 10 ml/min で通水した。さらに Milli-Q 水 10 ml を流して脱塩後, 窒素ガスで 15 分間乾燥し, アセトニトリル 10 ml で溶出, 窒素ガスで 1 ml に濃縮した後, 各装置で分析を行なった。

固相カラムは, Irgarol, M1, Diuron, Sea-nine211 には, Sep-Pak Plus C18 Environmental (以下 C18), Sep-Pak Plus PS-2 (以下 PS-2), Oasis HLB Plus (以下 HLB), Oasis MCX (以下 MCX), Oasis MAX (以下 MAX) を使用した。KH101 には, C18 と HLB を使用した。なお KH101 の試験溶液には, 分解防止のためにピリジンを加えた。

2.4 IDL と MDL の測定

各装置の検出限界 (IDL) は, $0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$ の各標準溶液を 5 回測定し, 次式により算定した。

$$\text{IDL} = t(n-1, \alpha) \times \text{Sd}$$

ここで, α : 危険率 (ここでは, 危険率 5% (片側))

$t(n-1, \alpha)$: 自由度 $n-1$, $\alpha=0.05$ における t 値

n : 繰り返しの回数

Sd: 繰り返し試験の標準偏差

各分析法の検出限界 (MDL) は, $0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の各標準溶液 1 ml を Milli-Q 水 1 ℓ に添加してサンプルとし, 添加回収試験を行ない, 5 回の測定結果から, 次式により算定した。

$$\text{MDL} = t(n-1, \alpha) \times \text{Sd}$$

ここで, α : 危険率 (ここでは, 危険率 5% (片側))

$t(n-1, \alpha)$: 自由度 $n-1$, $\alpha=0.05$ における t 値

n : 繰り返しの回数

Sd: 繰り返し試験の標準偏差

2.5 添加回収試験の結果

Irgarol, M1, Diuron, Sea-nine211 の回収用に使用した固相カラムのうち PS-2 は, 他の固相に比べてどの物質においても回収率が低い結果となった。また MCX と MAX は, Sea-nine211 の回収率が他の固相に比べて 10~20% 低い結果となった。HLB と C18 は, どちらも対象とする物質の回収率が 80% 以上で, 何ら問題がなかった。今回の調査では, HLB を使用することとした。

一方, KH101 の回収用に使用した C18 と HLB の場合は, HLB の回収率が非常に悪かったので, KH101 には C18 を使用することとした。この結果は, 高橋¹⁹⁾が行なった分析方法の検討結果と同じである。

2.6 IDL, MDL の測定結果と定量下限値

各物質の標準溶液を各装置で 5 回測定し, 前述の計算

式により算定した。その結果、各物質のIDLは、Irgarolが $0.0038 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、M1が $0.0046 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、Diuronが $0.0070 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、Sea-nine211が $0.0037 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、KH101が $0.0057 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ となった。

またMDLは、前述の方法で分析を行い、計算式により算定した結果、Irgarolが $0.0044 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、M1が $0.0054 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、Diuronが $0.015 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、Sea-nine211が $0.0047 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、KH101が $0.0083 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ となった。

測定方法の定量下限値は、試料の濃縮を1000倍とし、MDLの3倍値として計算した。従って各物質の定量下限値は、Irgarolが $0.013 \mu\text{g}/\ell$ 、M1が $0.016 \mu\text{g}/\ell$ 、Diuronが $0.045 \mu\text{g}/\ell$ 、Sea-nine211が $0.014 \mu\text{g}/\ell$ 、KH101が $0.025 \mu\text{g}/\ell$ となった。

3. 実態調査の方法

3.1 調査地点

調査地点はFig.1のとおりで、太田川河口付近のマリーナ1地点(③)、漁港4地点(①, ②, ⑤, ⑨)、海域の環境基準点(④, ⑥, ⑦)、ドック前1地点(⑧)及び河川水の影響の有無を調べるために、太田川中流域の1地点(⑩)と上流域の支流合流点2地点(⑪, ⑫)でも調査を行った。

①と②の漁港は、大半がプレジャーボートで、わずかに漁船が停泊している程度、③のマリーナは、プレジャーボートのみ、⑤の漁港は、漁船とプレジャーボートが同じ位の割合、⑨の漁港は、漁船の出入りはあるものの、停泊している船舶はほとんどない。

④の環境基準点は造船所の沖合いに位置しており、⑥の環境基準点は自動車工場の沖合いで、いずれもA類型

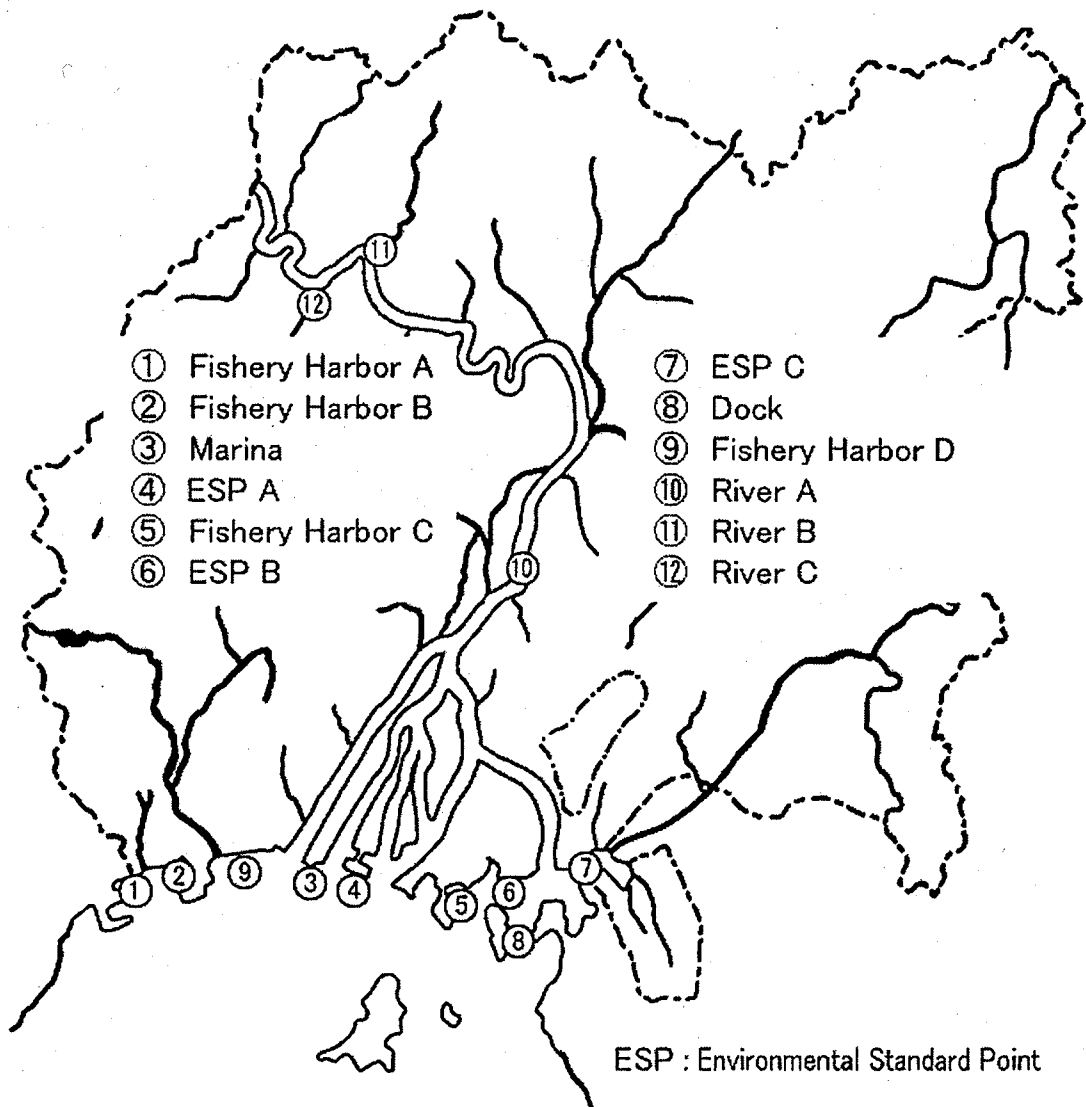


Fig. 1 Survey points

に指定されている。⑦の環境基準点は入り組んだ湾の中に位置しており、Bタイプの指定となっている。

⑧は、ドックの出入り口に位置し、以前は有機スズ化合物の値が高かった地点である。

⑩は、上水の取水口である。

⑪と⑫は、太田川の支流である鈴張川と吉山川の合流点である。

3.2 調査物質

調査物質は、代替物質の候補とされた21種類の内、よく使われていると思われる、Irgarol, M1 (Irgarolの分解物), Diuron, Sea-nine211, KH101とした。(Fig.2参照)

3.3 調査試料

海水については、各調査地点で表層水と下層水(海底からおおむね50cm程度)をそれぞれ1ℓずつ採取した。下層水の採取には、バンドーン採水器を用いた。また河川水については、表層水のみを採取した。

3.4 調査項目

海水・河川水のいずれについても、調査物質に加えて、水温とpHを測定した。

3.5 調査時期

2002年度と2004年度については、春、夏、秋、冬の年4回、2003年度については、夏と冬の2回調査を行った。

3.6 分析方法

3.6.1 前処理方法

a Irgarol, M1, Diuron, Sea-nine211

前処理は固相抽出で行い、固相にはWATERS製のOASIS-HLBを使用した。

まずアセトニトリル5mlとMilli-Q水5mlで固相をコンディショニングした後、ガラス繊維ろ紙でろ過した試料を毎分10mlの速さで1ℓ通水した。次にMilli-Q水10mlを流して脱塩後、窒素ガスを15分間通して乾燥させた。アセトニトリル10mlで溶出させた後、窒素ガスで1mlに濃縮して分析試料とした。

ガスクロマトグラフ質量分析計用の試料は、窒素ガスで溶媒を蒸発させた後、アセトンに再溶解して調製した。

b KH101

前処理は固相抽出で行い、固相にはWATERS製のSep-Pak plusC18-ENVを使用した。

まずアセトニトリル5mlとMilli-Q水10mlで固相をコンディショニングした後、ガラス繊維ろ紙でろ過した試料を毎分10mlの速さで1ℓ通水した。次にMilli-Q水10mlを流して脱塩後、窒素ガスを15分間通して乾燥させた。アセトニトリル15mlで溶出させた後、窒素ガスで1mlに濃縮して分析試料とした。

いずれの場合も、ガラス繊維ろ紙上に残った沈殿物をメタノール1mlとMilli-Q水で洗浄して、ろ過した試料に合わせた。

3.6.2 定量方法

Irgarol, M1については、ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、Diuron, Sea-nine211, KH101については、液体クロマトグラフを用いて定量を行った。

ガスクロマトグラフ質量分析計と液体クロマトグラフの分析条件は、前述のTable 1-1, 1-2, 1-3のとおりである。

4. 実態調査の結果と考察

4.1 調査地点の概要

調査地点の位置と2004年度の水温・pHをTable 2にまとめた。また、マリーナ、漁港A, B, Cについては、それぞれの港で3~4点の調査地点を設け、より詳しい調査を行った。地点には港の奥からabcdの記号を付けた。(Fig.3)

海水温は8月が最も高く、3月が最も低い結果となった。5月と8月は表層の方が高く、11月と3月は下層の方が高い結果となった。表層と下層の差が最も大きかったのは5月で、2.0~5.0℃となった。広島市水産振興センターの調査資料によると¹⁰⁾、例年4月から10月にかけては表層が下層を上回り、11月から3月は下層が表層を

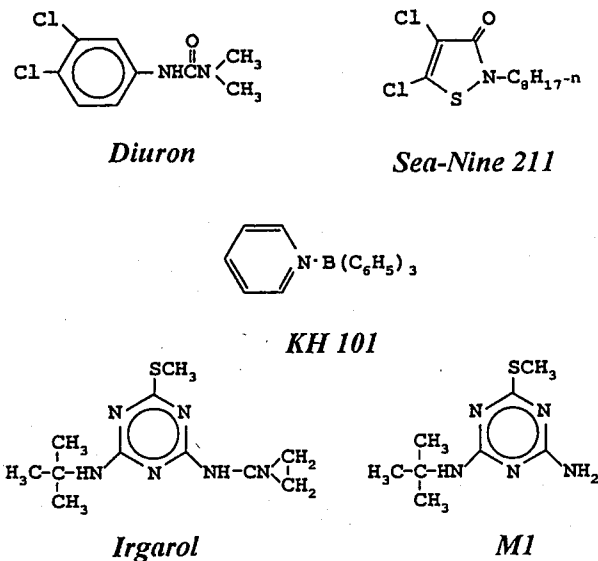


Fig. 2 Structures of antifouling compound

Table 2 Summary of survey points

Survey point	Grid reference		2004.05.24		2004.08.24		200.4.11.29(12.17)		2005.03.01	
	latitude N.	longitude E	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C
①-a	34° 20' 58"	132° 20' 57"	9.1	22.0	8.0	28.5	7.7	16.5	8.0	10.0
			8.5	17.5	7.8	26.5	7.9	17.5	8.1	12.0
①-b	34° 21' 02"	132° 21' 09"	9.1	21.5	7.9	27.5	7.8	16.0	8.1	10.5
			8.5	17.5	7.8	27.0	7.9	17.0	8.1	11.0
①-c	34° 21' 05"	132° 21' 16"	9.1	20.0	8.2	27.5	7.9	16.5	8.0	10.0
			8.5	17.0	7.8	26.5	7.9	17.5	8.1	11.5
②-a	34° 21' 23"	132° 21' 59"	9.2	22.0	8.1	28.0	7.9	16.5	8.1	10.0
			8.5	17.0	7.8	27.0	7.9	17.0	8.1	11.0
②-b	34° 21' 18"	132° 21' 59"	9.1	21.5	8.1	28.0	7.9	17.0	8.1	10.0
			8.6	17.5	7.9	26.5	7.9	17.5	8.1	11.5
②-c	34° 21' 15"	132° 21' 51"	9.2	22.0	8.1	28.5	8.0	17.0	8.1	10.0
			8.6	17.0	7.8	26.5	8.0	17.5	8.1	11.5
②-d	34° 21' 19"	132° 22' 05"	9.2	21.5	8.1	27.5	7.9	16.5	8.1	10.0
			8.5	17.0	7.9	26.0	8.0	17.0	8.1	11.5
③-a	34° 21' 19"	132° 25' 04"	8.9	21.0	7.9	28.0	7.9	18.5	8.1	11.0
			8.6	17.0	7.7	25.5	8.0	20.0	8.1	11.5
③-b	34° 21' 15"	132° 25' 03"	9.0	20.5	8.0	28.0	7.9	18.5	8.1	11.0
			8.6	17.0	7.7	25.0	8.0	20.0	8.1	11.5
③-c	34° 21' 12"	132° 25' 00"	9.0	20.0	7.9	28.0	8.0	18.5	8.1	11.0
			8.5	17.0	7.7	25.5	8.0	20.0	8.1	11.5
④	34° 20' 42"	132° 25' 30"	8.9	19.0	7.8	26.5	8.0	17.5	8.1	11.0
			8.5	15.5	7.7	25.0	8.0	19.0	8.1	11.0

Upper : surface Lower : bottom

Table 2 continued

Survey point	Grid reference		2004.05.24		2004.08.24		200.4.11.29(12.17)		2005.03.01	
	latitude N.	longitude E	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C	p H	Temp. °C
⑤-a	34° 20' 56"	132° 27' 48"	9.0	19.5	8.0	26.5	7.9	18.5	8.0	9.5
			8.6	17.0	7.8	26.0	8.0	19.5	8.0	11.0
⑤-b	34° 20' 53"	132° 27' 48"	9.0	19.0	7.9	26.5	7.9	18.5	8.0	10.0
			8.4	16.5	7.6	25.5	8.0	19.5	8.0	11.5
⑤-c	34° 20' 53"	132° 27' 54"	9.1	19.0	8.0	26.5	8.0	18.5	8.0	10.0
			8.3	17.0	7.6	24.5	8.0	19.5	8.0	11.0
⑥	34° 20' 48"	132° 29' 24"	8.9	20.5	7.9	27.5	7.9	18.5	8.0	11.0
			8.5	16.0	7.6	25.0	8.0	19.5	8.0	11.0
⑦	34° 21' 12"	132° 31' 00"	8.7	21.5	7.9	28.5	7.9	18.5	8.0	10.5
			8.4	16.0	7.6	25.0	8.0	19.0	8.0	11.5
⑧	34° 20' 25"	132° 29' 23"	9.0	21.5	8.0	27.0	7.9	18.0	8.1	10.5
			8.5	16.0	7.6	24.5	8.0	19.0	8.1	11.0
⑨	34° 21' 34"	132° 24' 05"	9.0	21.5	8.1	28.0	8.0	19.0	8.1	11.0
			8.5	16.5	7.7	25.0	8.0	20.0	8.1	11.5
⑩			7.3	18.0	8.0	24.0	7.6	15.5	7.3	7.0
			—	—	—	—	—	—	—	—
⑪			7.7	18.0	7.8	25.5	7.7	14.0	7.5	7.5
			—	—	—	—	—	—	—	—
⑫			7.8	18.0	7.6	24.0	7.6	14.0	7.3	6.5
			—	—	—	—	—	—	—	—

Upper : surface Lower : bottom

上回るとの結果が出ており、今回の結果もそれを裏付ける結果となった。

広島湾などの閉鎖性の高い海域では、一般的に夏には表面水の温度が上昇し、下層の低温水との差が大きくなり、高温の軽い海水が低温で重い海水の上を層状におおうことになる。また、広島湾には多くの河川から淡水が流入し、河口域では流入した淡水が軽いため、すぐには混合されずに海水の上層に扇状に広がり、層を形成し、低塩分の水は上層に、高塩分の水は下層にといった層構造を形成することになる。夏期にはこれらの条件が重なることにより、温度・塩分成層を形成して上下の混合しにくい安定した鉛直構造ができると言われている（成層期）。一方、秋以降に表層の海水が冷やされると、表層の海水は沈み込み、下層の海水と混合し、表層から底まで均一な水温、塩分になることが知られている（鉛直混

合期)¹⁹⁾。

5月と8月の結果をみると、表層の海水温が下層の海水温を上回っており、上下方向に混合しにくい安定した鉛直構造（成層期）ができているものと思われる。また同時に測定したpHでも、海水温の差が最も大きかった5月において、やはり差が最も大きくなっており、海水が上下方向に混合されていないことが分かる。

一方、11月と3月の結果をみると、下層の海水温が表層の海水温を上回り、pHも上下ほとんど同じ値を示していることから、上下方向によく混合される鉛直混合期であることがわかる。

4.2 分析結果

3年間の調査の結果、調査物質のうち Irgarol, M1, Diuron, Sea-nine211を検出した。KH101については、す

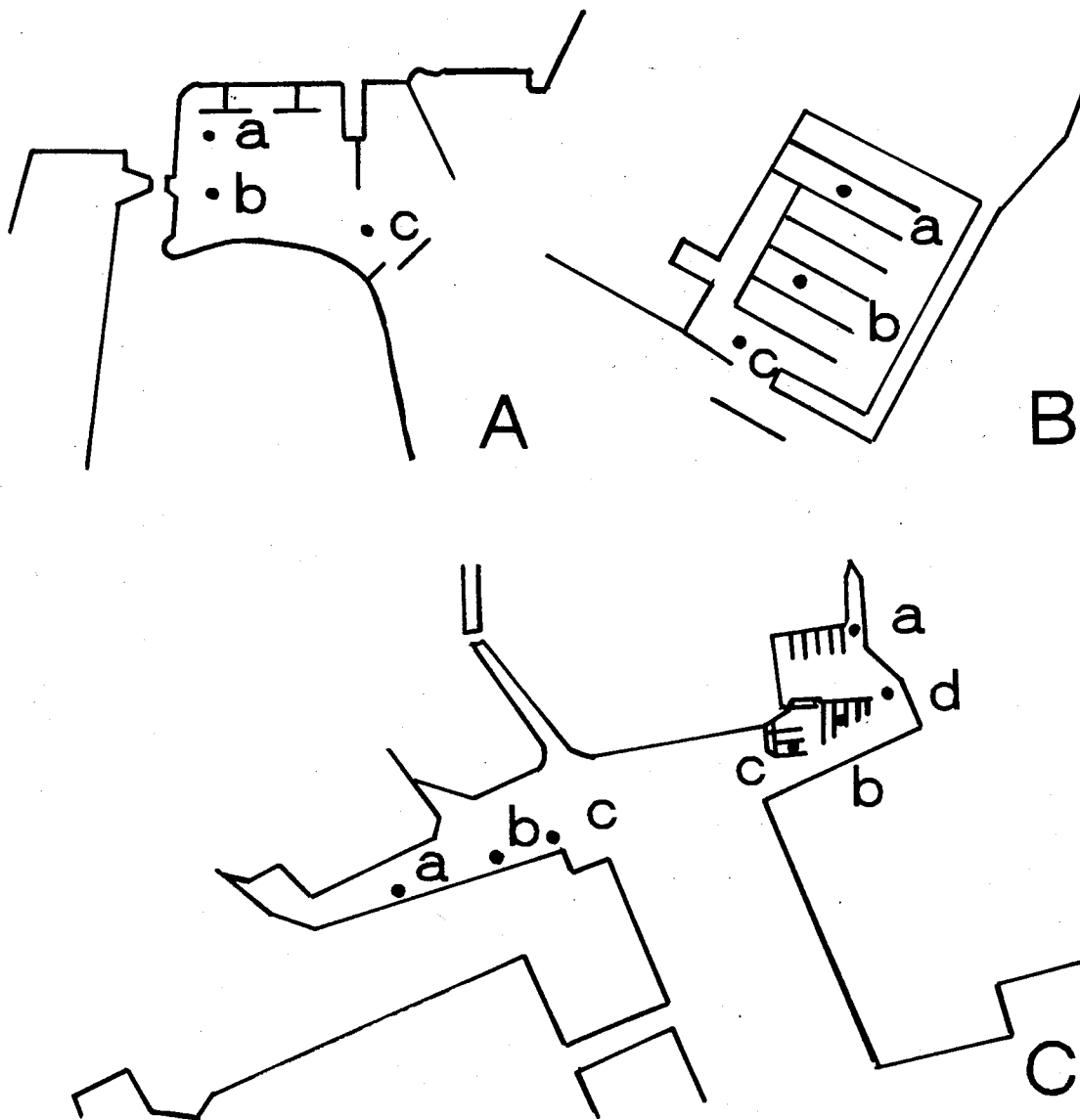


Fig. 3 Detailed locations for sampling seawater at several stations
A: station ⑤ B: station ③ C: station ① and ②

すべての地点で検出されなかった。2004年度の分析結果を Table 3 に示す。

4. 2. 1 各物質の検出率について

2004年度の分析結果から計算すると、最も検出率が高かったのは Diuron で、海域のサンプル144のうち52.0%にあたる75のサンプルから Diuron を検出した。次に高かったのが Sea-nine211で21.5%、M1は4.8%で、Irgarol は検出されなかった。この結果は、岡村らが1999年に行

なった、瀬戸内海沿岸のマリーナ、港の調査結果¹⁰⁾とはかなり異なるものとなった。岡村らは、Diuron を86%、Irgarol を60%、M1を28%の割合で検出しているが、この違いは調査時期が夏季に集中していることとともに、港に停泊している船舶に塗られている塗料の違いが原因と考えられる。

以前、マリーナで行った聞き取り調査の結果では、プレジャーボート用に最も使われている塗料に含まれる防

Table 3 Analysis result

(μg/l)

Survey point	2004.05.24					2004.08.24					2004.11.29(12.17)					2005.03.01				
	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101
①-a	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND	0.20	0.031	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	ND	ND	0.079	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.088	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034
①-b	ND	ND	0.33	ND	ND	ND	ND	0.15	0.048	ND	ND	ND	0.092	ND	ND	ND	ND	0.053	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.080	ND
①-c	ND	ND	0.069	ND	ND	ND	0.36	0.19	0.074	ND	ND	ND	0.051	ND	ND	ND	ND	0.077	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND
②-a	ND	ND	0.26	ND	ND	ND	ND	1.3	0.10	0.079	ND	ND	ND	0.055	ND	ND	ND	0.042	ND	ND
	ND	ND	0.089	ND	ND	ND	ND	0.057	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.045	0.029	ND
②-b	ND	ND	0.33	ND	ND	ND	0.031	0.18	0.092	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.091	ND	ND	ND	ND	0.050	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND
②-c	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND	0.12	0.047	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.048	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.064	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.046	ND
②-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.030	0.13	0.090	ND	ND	ND	0.044	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	0.081	ND	ND	ND	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.023	ND
③-a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	0.059	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.082	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.097	ND
③-b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	0.076	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.087	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	ND
③-c	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.032	0.089	0.059	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.051	0.051	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.033	ND
④	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.051	0.051	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	0.043	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Upper : surface Lower : bottom ND : means not detected

Table 3 continued

(μg/l)

Survey point	2004.05.24					2004.08.24					2004.11.29(12.17)					2005.03.01				
	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101
⑤-a	ND	ND	0.22	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.054	ND	ND
	ND	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	0.091	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.036	ND
⑤-b	ND	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	ND	ND	0.055	ND	ND
	ND	ND	0.094	ND	ND	ND	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.028	ND
⑤-c	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	0.067	ND	ND	ND	ND	0.046	ND	ND
	ND	ND	0.095	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.067	ND
⑥	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.086	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.025	ND
	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.067	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.035	ND
⑦	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.14	0.033	ND	ND	ND	ND	0.027	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.085	ND
⑧	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	0.074	0.032	ND	ND	ND	0.058	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.069	ND
⑨	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	0.060	0.059	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.052	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.045	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
⑩	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
⑪	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
⑫	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Upper : surface Lower : bottom ND : means not detected

汚剤の成分は、Sea-nine211, KH101, Diuron が大部分であり、一部の塗料に Zpt が含まれている程度であった。外航船の出入りのある⑧のポイントで、2003年度に一度 Irgarol を検出しているのも、外航船には、Irgarol の入った塗料を塗ることが多いためと考えられる。

検出率の高かった Diuron について、四季の検出率の変化をみてみると、表層だけでは春72.2%, 夏100%, 秋61.1%, 冬44.4%となり、表層・下層合わせると同じく55.5%, 94.4%, 33.3%, 25.0%となった。いずれの場合も夏季、春季、秋季、冬季の順で高かった。また、いずれの季節においても表層の方が検出率が高かった。

これらのことは、海水温の違いによる塗料成分の溶出速度の差¹⁷⁾も原因の一つと考えられるが、前述したように、成層期に検出率が高いことを考えると、上下混合があまり行われないうちに、濃度が高くなり検出率も高くなったと考えられる。

Sea-nine211の検出率は冬季、夏季、秋季の順で高く、それぞれ50.0%, 33.3%, 5.5%となり、春季には検出されなかった。Sea-nine211の場合、Diuronとは異なり、夏季は表層のみで検出され、冬季はほとんどが下層で検出された。

4. 2. 2 各調査地点の検出率について

年4回の調査を行った、2002年度と2004年度における、各調査地点での検出率 (Diuron) をくらべると、まったく検出しなかった河川の地点を除くと、漁港、マ

リーナ、ドック、環境基準点のすべてで、検出率が高くなる結果となった。このことは、近年、環境基準点の海水から TBT が検出されなくなったことと考え合わせると、非有機スズ剤への代替が進んでいるためと考えられる。

最も検出率が高かったのは2004年度調査漁港 C の75.0%で、2年前の2倍以上となった。他の漁港は、漁港 A が58.3%, 漁港 B が56.2%, 漁港 D が37.5%であった。

環境基準点 A は、2002年度調査では年間の検出が1回で12.5%の検出率であったが、2年後の2004年度では、3倍の37.5%となった。その他の環境基準点は、いずれも50.0%であった。

環境基準点における検出率の大幅な増加は、汚染の範囲の拡大を示しているものと考えられる。

4. 2. 3 Diuron の挙動について

2004年度の春、夏、秋、冬における、表層と下層の関係を Fig. 4-1 ~ 4-4 にまとめた。わずかな地点を除いて、表層の方が高い傾向となった。特に、表層と下層の温度差が大きかった春季において顕著であった。これも、温度差により鉛直構造を形成していることが原因と考えられる。

2004年度の表層の値についてみてみると、多少の例外はあるものの、値は春季、夏季、秋季、冬季の順で高かった (Fig. 5-1)。春季に検出されなかった場合には、

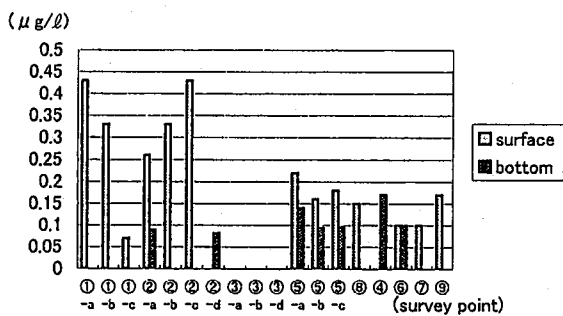


Fig. 4-1 2004.05.24 Diuron

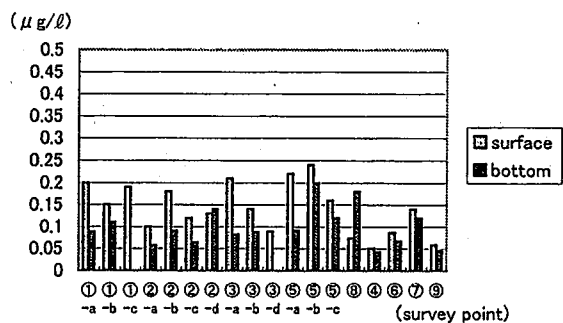


Fig. 4-2 2004.08.24 Diuron

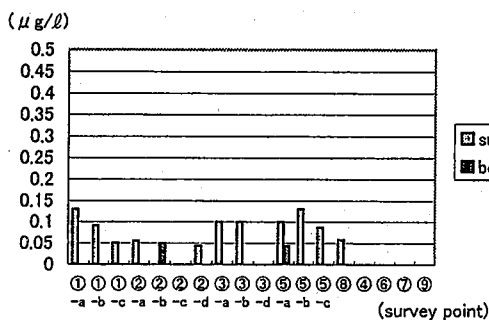


Fig. 4-3 2004.11.29 (12.17) Diuron

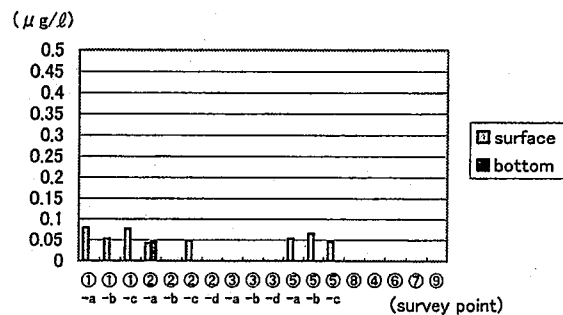


Fig. 4-4 2005.03.01 Diuron

夏季が最も高い値となった。Diuron の下層 (Fig. 5-2), Sea-nine211, M1については, そのような傾向はみられなかった。

たくさんのプレジャーボートなどが停泊している, 漁港 A, B, Cが高い値を示し, 出入りするだけでほとんど停泊している船舶のいない漁港 Dが低い値となった。

高い値を示した漁港 A, B, Cでは, 季節に関係なく奥の方が高い傾向となった (Fig. 5-1)。

マリーナは, 岸壁の下部が柱状構造となっており, 周囲の海水と混合しやすくなっているために, 他の漁港に比べて検出率が低くなったものと思われる。

5. まとめ

3年間の調査の結果, 調査物質のうち Irgarol, M1, Diuron, Sea-nine211を検出した。KH101は, すべての地点で検出されなかった。

よく使われている KH101が検出されなかったのは, 他の物質に比べて分解が早いために, 分解生成物となっていたためと考えられる。

Diuron の検出率は, 32.9% (2002), 50.0% (2003), 52.0% (2004) と年々増加した。Sea-nine211は, 2003年度からの調査であったが, 初年度 2% の検出率が, 翌年には 21.5% に増加した。このことから, 汚染は広がりつつあると考えられる。

調査地点の濃度が, 港とマリーナで高く, 海域の環境基準点で低かったこと, また河川では検出されなかったことから, 発生源は港とマリーナと考えられた。

Diuronについては, Fig. 6-1, Fig. 6-2にも示すように, 表層が下層よりも高い傾向や水温の高い時期に濃度が高くなる傾向が明らかとなった。

代替船底防汚剤は, 有機スズ剤の国内使用禁止に伴って開発され使用されはじめたが, 10年程度の使用により, 広島湾北部のかんりの地域で汚染が確認された。もともと, 有機スズ剤の毒性・蓄積性に危機感を持って使用されはじめたものであるが, 小林らによるウニ受精卵発生への影響の研究¹⁸⁾によれば, TBTO の無影響濃度が 10ng/l なのに対し, Sea-nine211は 1fg/l となっており, Sea-nine211は有機スズ化合物よりも影響が強い結果となっている。今回の調査結果では, Sea-nine211は検出率が增加傾向にあるとともに, 無影響濃度よりもはるかに高い濃度が検出されているので, 今後とも他の物質と合わせて推移を見守って行く必要があると考えられる。

謝 辞

本研究は, 2002~2004年度広島市衛生研究所の調査研究の一環として実施した。3 ヶ年にわたり, 試料サンプリング等で本調査に御協力いただいた関係者各位に深く感謝いたします。

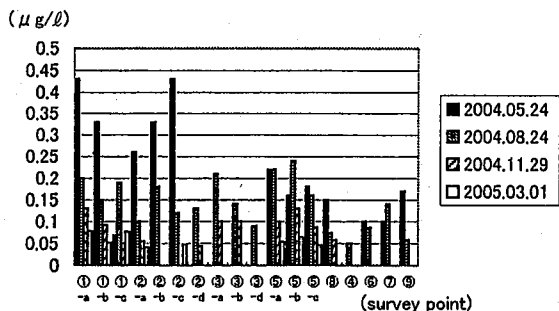


Fig. 5-1 2004. Diuron (surface)

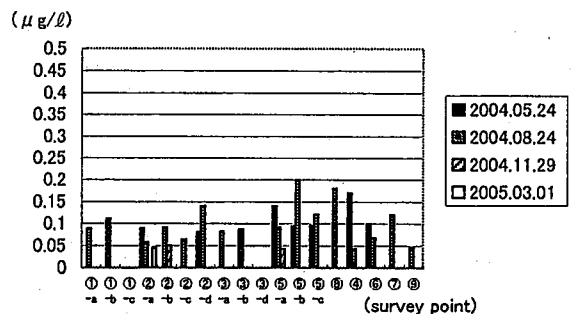


Fig. 5-2 2004 Diuron (bottom)

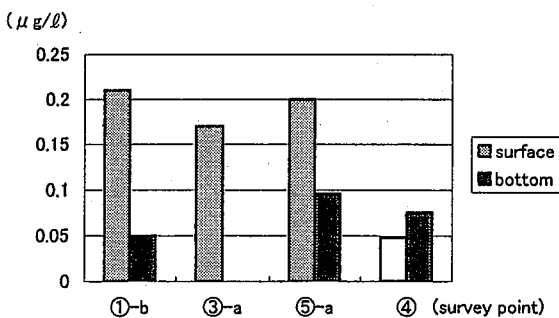


Fig. 6-1 2002.07.30 Diuron

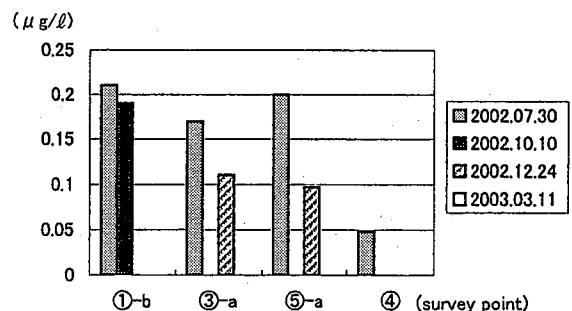


Fig. 6-2 2002 Diuron surface

さらに海水のデータをまとめるにあたり、財団法人広島市農林水産振興センターの田村信行課長補佐をはじめ、担当の方々には、資料提供やご指導をいただいた。紙面を借りてお礼申し上げます。

要約

船舶や漁網用の防汚剤として長年用いられてきたTBT等の有機スズ剤は、水圏生態系に対する慢性影響が懸念され、我が国においては、1997年以降TBT含有塗料の製造が中止された。

一方、それに代わる代替船底防汚剤が世界中で使われることになり、海水への残留を示す調査結果が報告され始めている。当研究所では、2002年度から3年間広島湾北部のマリーナ、漁港、海域の環境基準点及び河川において、代替船底防汚剤の濃度を調査した。

その結果、マリーナ、漁港、海域の環境基準点の海水からIrgarol, M1 (Irgarolの分解物)、Diuron、Seanine211が検出され、広島湾北部でも代替船底防汚剤により汚染されていることが明らかとなった。

文献

- 1) 里見至弘 他：有機スズ汚染と水生生物影響，水産学シリーズ，92，恒星社厚生閣（1992）
- 2) 財団法人 日本造船研究協会：船底塗料の新規防汚剤に関する調査研究（最終年度），平成5年3月
- 3) Thomas, K.V., Fileman, T.W., Readman, J.W. and Waldoock, M.: Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 677-688 (2001)
- 4) Toth, S., Slooten, K.B., Spack, L., de Alencastro, L.F. and Tarradellas, J.: Irgarol 1051 an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of Lake Geneva. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **57**, 426-433 (1996)
- 5) Tolosa, I., Readman, J.W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M.: Cotamination of mediterranean coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin*, **32**, 335-341 (1996)
- 6) Tolosa, I. and Readman, J.W.: Simultaneous analysis of the antifouling agents: tributyltin, triphenyltin and Irgarol 1015 in marina water samples. *Analytica Chimica Acta*, **335**, 267-274 (1996)
- 7) Biselli, S., Bester, K., Huhnerfuss, H. and Fent, K.: Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea Marinas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 233-243 (2000)
- 8) Ferrer, I., Barcelo, D.: Identification of a new degradation product of the antifouling agent Irgarol 1051 in natural samples. *Journal of Chromatography A*, **926**, 221-228 (2001)
- 9) Steen, R.J.C.A., Leonards, P.E.G., Brinkman, U.A. Th. and Cofino, W.P.: Ultra-trace-level determination of the antifouling agent Irgarol 1051 by gas-chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, **766**, 153-158 (1997)
- 10) Albanis, T.A., Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A. and Konstantinou, I.K.: Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere*, **48**, 475-485 (2002)
- 11) 岡村秀雄：水環境における新規防汚剤の運命および生態影響，平成11年度～平成14年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)研究成果報告書，平成15年3月
- 12) 清田光晴：高速液体クロマトグラフィーによる微量有機防汚剤の分析，塗料の研究，**131**，2-8 (1998)
- 13) 高橋一暢：船底防汚塗料からの防汚剤の溶出速度試験，船底防汚塗料研究委員会第2回研究会講演要旨集，7-14 (2003)
- 14) 財団法人広島市水産振興協会業務報告書
- 15) 広島大学生物生産学部：広島のマガキ養殖，広島大学公開講座テキスト，17-24，平成13年
- 16) Okamura, H., Aoyama, I., Ono, Y. and Nishida, T.: Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Marine Pollution Bulletin*, **47**, 59-67 (2003)
- 17) Takahashi, K.: Measurement of the leaching rates of tributyltin and triphenyltin compounds from antifouling paint by gas chromatography. *Biocides*, **9**, 331-338 (1991)
- 18) Kobayashi, N. and Okamura, H.: Effects of new anti-fouling compounds on the development of sea urchin. *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 748-751 (2002)